

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184738

(43)公開日 平成6年 (1994) 7月5日

(51)Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 2 3 C 14/32 G 9271-4K
C 0 1 B 31/02 Z A A
1 0 1

H O 1 L 29/91 F
8422-4M 31/10 A

審査請求 未請求 請求項の数28 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-29700	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成5年 (1993) 1月27日	(72)発明者	花里 善夫 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-227281	(72)発明者	宮本 誠 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
(32)優先日	平4 (1992) 8月26日	(72)発明者	西川 智志 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 田澤 博昭 (外2名)
(31)優先権主張番号	特願平4-227282		
(32)優先日	平4 (1992) 8月26日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

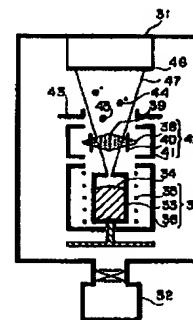
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素薄膜の形成方法とその改質方法およびその改質方法を用いた電子デバイスおよびX線多層膜ミラーとその製造方法

(57)【要約】

【目的】 平坦な炭素分子の薄膜を形成することができる炭素薄膜の形成方法とその改質方法およびその方法を用いた電子デバイスおよびX線多層膜ミラーとその製造方法を提供する。

【構成】 基板上に、多面体、円筒またはらせん形のいずれかの形状の複数の炭素原子からなる分子または該分子以外の分子または原子を一つ以上イオン化し加速して蒸着する。また、改質方法は、前記炭素薄膜にイオン注入するか、イオン注入とともに熱処理する。また、前記炭素薄膜はフラーレン類またはカーボンナノチューブである。



34: C₆₀
38: イオン化フィラメント
30: 電子
42: イオン化手段
44: C₆₀イオンまたはC₆₀の塊のイオン
46: 気体導入口
47: 分子ビーム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成する際に、前記分子または前記分子以外の分子または原子を一つ以上イオン化し加速して蒸着することを特徴とする炭素薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記多面体形状の複数の炭素原子からなる分子がフラーレン類であることを特徴とする請求項1記載の炭素薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させた後、イオン化し加速して蒸着することを特徴とする請求項2記載の炭素薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記フラーレン類として球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を単一種類または複数種類混合して用いることを特徴とする請求項2または3のいずれか1項記載の炭素薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1記載の炭素薄膜の形成方法。

【請求項6】 前記分子または前記分子以外の分子または原子を加速する際の加速エネルギーが、前記分子の結合エネルギーより大であることを特徴とする請求項1記載の炭素薄膜の形成方法。

【請求項7】 多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成した炭素薄膜に、イオン注入することを特徴とする炭素薄膜の改質方法。

【請求項8】 多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成した炭素薄膜に、イオン注入すると共に熱処理を行うことを特徴とする炭素薄膜の改質方法。

【請求項9】 前記多面体形状の複数の炭素原子からなる分子がフラーレン類であることを特徴とする請求項7または8のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項10】 前記フラーレン類は、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有することを特徴とする請求項9記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項11】 前記円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項7または8のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項12】 前記イオン注入に用いるイオンの種類として 1H 、 4He 、 7Li 、 ^{11}B 、 ^{12}C 、 ^{20}Ne 、 ^{23}Na 、 ^{24}Mg 、 ^{28}Si 、 ^{27}Al 、 ^{31}P 、 ^{39}K 、 ^{63}Cu 、

^{75}As 、 ^{85}Rb 、 ^{133}Cs を単一種類または複数種類用いることを特徴とする請求項7ないし11のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項13】 前記フラーレン類薄膜の電気伝導度を 10^{-5} ジーメンズ/cm $\sim 10^3$ ジーメンズ/cmの範囲で制御することを特徴とする請求項9、10または12のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項14】 前記炭素薄膜を、グラファイト構造を有する薄膜、ダイヤモンド構造を有する薄膜、p型半導体材料およびn型半導体材料のいずれかに改質することを特徴とする請求項7ないし12のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項15】 前記フラーレン類薄膜は、クラスターイオンビーム(ICB)法により形成されていることを特徴とする請求項9、10、12、13または14のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法。

【請求項16】 請求項9、10、12または15のいずれか1項記載の炭素薄膜の改質方法により改質されたフラーレン類薄膜を、単一種類または複数種類組み合わせさせて素子としたことを特徴とする電子デバイス。

【請求項17】 p型およびn型半導体材料に改質されたフラーレン類薄膜によりpn接合を形成し、整流素子、スイッチング素子、受光素子または発光素子のいずれか、あるいはこれらを複数種類組み合わせさせた複合素子であることを特徴とする請求項16記載の電子デバイス。

【請求項18】 前記素子を、可視光に対して透明な光学基板上に形成したことを特徴とする請求項16または17のいずれか1項記載の電子デバイス。

【請求項19】 基板と、該基板上に形成された多層膜とを備えたX線多層膜ミラーにおいて、前記多層膜の少なくとも一層を、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子により構成したことを特徴とするX線多層膜ミラー。

【請求項20】 前記多面体形状の複数の炭素原子からなる分子がフラーレン類であることを特徴とする請求項19記載のX線多層膜ミラー。

【請求項21】 前記フラーレン類は、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有することを特徴とする請求項20記載のX線多層膜ミラー。

【請求項22】 前記円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項19記載のX線多層膜ミラー。

【請求項23】 前記多層膜は、フラーレン類薄膜と金属薄膜を交互に積層したことを特徴とする請求項20または21のいずれか1項記載のX線多層膜ミラー。

【請求項24】 基板上に多層膜を形成するX線多層ミ

ラーの製造方法において、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成することを特徴とするX線多層膜ミラーの製造方法。

【請求項25】 前記分子を薄膜状に形成する際に、前記分子または前記分子以外の分子または原子を1つ以上イオン化し加速して蒸着することを特徴とする請求項24記載のX線多層膜ミラーの製造方法。

【請求項26】 前記多面体形状の複数の炭素原子からなる分子がフラーレン類であることを特徴とする請求項24または25のいずれか1項記載のX線多層膜ミラーの製造方法。

【請求項27】 前記フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させた後、イオン化し加速して蒸着することを特徴とする請求項26記載のX線多層膜ミラーの製造方法。

【請求項28】 前記円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項24または25のいずれか1項記載のX線多層膜ミラーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、平坦な炭素分子の薄膜を形成することができる炭素薄膜の形成方法とその改質方法およびその改質方法を用いた電子デバイスおよびX線多層膜ミラーとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、炭素分子の1種であるフラーレンが注目されている。フラーレンは、1985年に「ネイチャー」、318巻、162頁(1985年)に報告された炭素原子60個からなるサッカーボール型炭素分子 C_{60} を代表とする球状閉殻炭素分子群の総称で、ダイヤモンド、黒鉛、無定形炭素と並ぶ炭素の同素体であり、特に、 C_{60} 単結晶にアルカリ金属を不純物としてドーピングすると半導体から金属、超伝導体にもなり得ることが例えば「ネイチャー」、350巻、600頁(1991年)等で報告されている。フラーレンは電子デバイスとしての機能から触媒機能に至るまで広範な応用分野に可能性を秘めた素材として脚光を集めている。例えば、基板上にフラーレンの薄膜を形成する方法が試みられており、このフラーレン薄膜を形成する際に、薄膜の構造がその物性に大きく影響を与えることから、構造制御できる薄膜方法が求められ、今までに結晶性基板上に、モレキュラービームエピタキシー法(MBE)を用いて結晶性のフラーレン薄膜を形成する方法が試みられている。

【0003】 例えば、図19は、ティー・イチハシ(T. Ichihashi et. al)らが第52回応用物理学会講演予稿集(10-p-R-11, 10-p-R-12, p1087(1991))で報告した

従来のMBE法による塩化カリウム・塩化ナトリウム・臭化カリウムなどのアルカリハライド単結晶上への薄膜形成方法を示したものである。図において1はアルカリハライド単結晶基板、2はその基板を固定するための基板ホルダー、3は基板を加熱するためのヒータ、4は真空蒸着を行うための真空槽、5は真空槽を高真空に保つための排気装置、6は薄膜形成の開始および終了時を設定するシャッター、7は薄膜を形成するための原料であるフラーレン、8はフラーレンを加熱蒸発させるためのるつぼ、9はフラーレンの蒸発速度を制御するためのコントローラ、10は単結晶上に形成されたフラーレン薄膜である。

【0004】 次に動作について説明する。蒸着原料であるフラーレン7をるつぼ8に入れ、排気装置5により真空槽4内部の真空度を 10^{-8} Torr前後あるいはそれ以下にまで真空排気する。次に基板ホルダー2を加熱し、アルカリハライド単結晶基板1をヒータ3で一定温度に保つようにする。るつぼ8を加熱しフラーレン7を蒸発させる。MBE法で一般的に実施されている蒸着速度(毎分ナノメータ)になったらシャッター6を開き、以後コントローラ9で蒸着速度および基板温度を一定に保ちながらアルカリハライド単結晶上に蒸発したフラーレン分子7を積層させる。所定の膜厚になったらシャッター6を閉じ薄膜形成が完了する。

【0005】 また、フラーレン薄膜を改質することにより該フラーレン薄膜に新しい特性を付与することも試みられている。従来の、フラーレンの物理・化学的性質の改質方法としては、余り多くの例が知られていないが、以下のような方法がこれまでに提案されている(例えば、化学、46巻12月号、818~858頁(1991年)化学同人)。

○Kなどのアルカリ金属を真空容器中でフラーレン薄膜と共存させ脱気した後、これを加熱し、アルカリ金属の蒸気を発生させてこれをフラーレン薄膜に拡散浸透させる不純物のドーピング方法

○白金やオスミウムやパラジウムなどの遷移金属と反応させて、フラーレン分子の表面にこれらの原子を修飾する方法

○アミン類を有機化学反応させてフラーレン分子の表面の一部をアミン化する方法

○テトラシアフルバレン(TTF)などの電子供与性の有機物との間で電荷移動錯体を形成する方法などの方法である。

【0006】 図20はネイチャー誌(350巻、320頁(1991))に報告されたアルカリ金属のドーピングに用いた実験装置である。図において、11は C_{60} 薄膜、12はアルカリ金属、13は銀電極、14は銀線、15は白金線、16はタングステン線、17はガラス基板、18はOリング、19は高真空Oリングストップコック、20はジョイント、21は高真空用ガラス容

器、22は拡散ポンプである。

【0007】次にこの図の容器を用いたアルカリ金属のドーピング法とその結果得られた特性について説明する。高真空容器21の底をオイルバス中に浸す。この時、C₆₀薄膜11はオイル面より5~8cm上方に置く。次に、タングステン線16につないだ電気伝導度計測器で伝導度をモニタしながらオイルバスの温度をゆっくり上昇させる。例えば、C₆₀をドーパントとする場合には40℃で2時間放置することで最大の電気伝導度4ジメンズ/cmが得られ、2時間を越えると電気伝導度は減少し最終的には0.05ジメンズ/cmの値となった。他のアルカリ金属の場合でも、処理時間と電気伝導度の増加・減少の関係はほぼ同じであった。Kをドーパントとした場合に最大の電気伝導度がオイルバスを130℃にした場合に得られ500ジメンズ/cmの値となった。特に、同じ研究グループにより同様な方法でKをドーピングしたC₆₀薄膜により18Kで超伝導を示すことも明らかにされている(ネイチャー、350巻、600頁(1991年))。

【0008】一方、薄膜形成技術の進歩により、数nmの周期長を持つ各種の多層膜を比較的容易に作製することが可能になってきた。この人工多層膜では、各層を構成する元素とその周期長を自由に制御できることから、軟X線用の光学素子、例えばX線用多層膜ミラーに適用することが検討されてきている。特に、X線領域での多層膜においては、膜と膜の界面における平坦性が光学素子の性能を決定し、その界面での粗さを平坦にすることが反射率を増大させるためには必須となっている。このため、膜形成時に平坦な膜を形成できる技術とともに、平坦な膜上に別の物質による膜を形成する場合に界面で反応または拡散が生じて膜と膜の界面を乱さないようにする必要がある。

【0009】X線多層膜ミラーは、密度の高い物質と密度の低い物質を交互に積層することにより、反射率を上げることを可能としたもので、密度の低い物質として炭素(以下C)が用いられることが多い。例えば、タングステン(以下W)膜とC膜を交互に重ねる系は従来よりよく形成されており、特に、炭素は蒸気圧が低いので、通常の加熱による蒸着法を用いることが困難で、例えば、雑誌「真空」第32巻第12号(1989)p.845-850にあるようにスパッタ法を用いて堆積させることや、雑誌「真空」第33巻第8号(1990)p.673-678にあるようにレーザCVD(Chemical Vapour Deposition)法を用いて堆積させることにより成膜されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来の薄膜形成法では、 10^{-9} Torr程度あるいはそれ以下の超高真空条件下で、フラーレンを毎分数分の1ナノメートル程度の非常にゆっくりとした速度で蒸着する必要があるため、装

置も大きく高価になり、また、蒸着速度のコントロールも精度の高く設定することが困難であった。しかも、薄膜構造は蒸着速度および基板の温度でしか制御できず、これらの制御が精度よく設定できないことから構造制御性が困難であるという問題点があった。

【0011】また、上記の技術で実現されるアルカリ金属などの不純物ドーピング方法は有効であるが、図で示す高真空容器中でのみ安定に不純物ドーピング状態が保持され、真空を破り大気中にフラーレン薄膜を取り出すと不純物が脱ドーピングしてしまい、安定な不純物ドーピング状態が保持されないという大きな問題点があった。また、遷移金属をフラーレンと反応させ修飾させる方法では、遷移金属とフラーレンとの錯体形成能が前提となっているため、原子のドーピング方法として一般化することはできず、また、薄膜を形成することが難しいという問題点があった。また、フラーレンヘアミンを付加する修飾方法は興味深い、有機化学反応を前提としているため、原子のドーピング方法として採用することはできないという問題点があった。また、電子供与性有機物とフラーレンとの間で電荷移動錯体を形成する方法も、原子のドーピング方法ではなく、また、薄膜形成が困難という問題点があった。

【0012】一方、X線多層膜ミラーでは、例えば、スパッタ方式による蒸着法では、通常アルゴン(以下Ar)ガスを用いてターゲット材をスパッタするが、スパッタされた物質のエネルギーを制御することが困難であり高いエネルギーを持ったスパッタされた物質により界面が乱されたり、プラズマ中に存在する高いエネルギーを持ったArイオンが膜中に入り込み膜の界面の原子を混合させるといった課題があった。また、レーザCVD法による蒸着法では、大面積を平坦に形成できるが、反応を促進するために基板加熱が必要であり基板加熱による拡散のため界面の原子が混合し易い。また、膜中に原料ガス中に含まれる水素等の不純物が残留し易く、X線照射による水素の脱離等により膜応力が変化し劣化が生じるという問題点があった。また、クラスタイオンビーム蒸着法は平坦で密度の高い薄膜が形成できるためX線全反射ミラー等に用いられているが、炭素は蒸気圧が低くクラスタを生成するためには炭素を2000℃以上に加熱することが必要であり通常のるつぽでは実現が困難であった。また、たとえ実現できたとしても密度の高い炭素薄膜が形成されることになり、X線多層膜ミラーには不利であるという問題点がある。

【0013】以上説明したように、上記のような従来の平坦な炭素薄膜形成法及びX線多層膜ミラー製造方法では、膜の対面の原子を混合させるといった課題やX線照射による水素の脱離等により膜応力が変化し劣化が生じるという問題点があった。

【0014】このようにフラーレンは大きな注目を集め、急速に研究開発が立ち上がっているが、また研究の

歴史が浅いため、フラーレンを産業上利用するという立場からは、十分な成果が得られていない。とくに、フラーレンに対する不純物のドーピング法は、フラーレンを出発材料とする電子デバイスの実現にとって不可欠な技術であるが、十分な技術開発がおこなわれていないのが現状である。

【0015】この発明は上記のような課題を解消するためになされたもので、平坦な炭素分子の薄膜を形成することのできる炭素薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0016】また、多種類の原子をフラーレン類薄膜にドーピングし、そのドーピング状態を空气中で安定に保持させ、ドーピング原子の特性に応じてフラーレン薄膜の物理・化学的性質を改質する方法およびそれを用いた新規な電子デバイスを提供することを目的とする。

【0017】また、反射率を上昇させることのできるX線多層膜ミラー、及び膜の界面の原子を混合させずX線照射による水素の脱離等により膜応力が変化しないX線多層膜ミラー製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】この請求項1の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、基板上に、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成する際に、前記分子または前記分子以外の分子または原子を一つ以上イオン化し、このイオン化された分子または原子を加速して基板上に蒸着するものである。

【0019】また、請求項2の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類とするものである。

【0020】また、請求項3の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させた後、前記フラーレン類をイオン化し加速して基板上に蒸着するものである。

【0021】また、請求項4の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、フラーレン類として球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を単一種類または複数種類混合して用いるものである。

【0022】また、請求項5の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとするものである。

【0023】また、請求項6の発明に係る炭素薄膜の形成方法は、複数の炭素原子からなる分子または該分子以外の分子または原子を加速する際の加速エネルギーを前記分子の結合エネルギーより大とするものである。

【0024】また、請求項7の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種

の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成した炭素薄膜に、イオンを注入するものである。

【0025】また、請求項8の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成した炭素薄膜に、イオンを注入すると共に熱処理を行うものである。

【0026】また、請求項9の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類とするものである。

【0027】また、請求項10の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、フラーレン類が、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有するものである。

【0028】また、請求項11の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとするものである。

【0029】また、請求項12の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、イオン注入に用いるイオンの種類として 1H , 4He , 7Li , ^{11}B , ^{12}C , ^{20}Ne , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{27}Al , ^{31}P , ^{39}K , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{133}Cs を単一種類または複数種類用いるものである。

【0030】また、請求項13の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、フラーレン薄膜の電気伝導度を

10^{-8} ジーメンス/cm $\sim 10^3$ ジーメンス/cm

の範囲で制御するものである。

【0031】また、請求項14の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、炭素薄膜を、グラファイト構造を有する薄膜、ダイヤモンド構造を有する薄膜、p型半導体材料およびn型半導体材料のいずれかに改質するものである。

【0032】また、請求項15の発明に係る炭素薄膜の改質方法は、改質されるフラーレン類薄膜が、クラスターイオンビーム(ICB)法により形成されているものである。

【0033】また、請求項16の発明に係る電子デバイスは、改質されたフラーレン類薄膜を、単一種類用いることにより、または複数種類組み合わせたものを用いることにより素子としたものである。

【0034】また、請求項17の発明に係る電子デバイスは、p型およびn型半導体材料に改質されたフラーレン類薄膜によりpn接合を形成し、整流素子、スイッチング素子、受光素子または発光素子のいずれか、あるいはこれらを複数種類組み合わせた複合素子としたものである。

【0035】また、請求項18の発明に係る電子デバイスは、フラーレン類薄膜からなる素子を、可視光に対して透明な光学基板上に形成したものである。

【0036】また、請求項19の発明に係るX線多層膜ミラーは、多層膜のうち少なくとも一層を、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子により構成したものである。

【0037】また、請求項20の発明に係るX線多層ミラーは、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類としたものである。

【0038】また、請求項21の発明に係るX線多層ミラーは、フラーレン類が、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有することとしたものである。

【0039】また、請求項22の発明に係るX線多層膜ミラーは、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとしたものである。

【0040】また、請求項23の発明に係るX線多層膜ミラーは、フラーレン類薄膜と金属薄膜を交互に積層した多層膜としたものである。

【0041】また、請求項24の発明に係るX線多層膜ミラーの製造方法は、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を、基板上に薄膜状に形成するものである。

【0042】また、請求項25の発明に係るX線多層膜ミラーの製造方法は、炭素分子を薄膜状に形成する際に、前記分子または前記分子以外の分子または原子を一つ以上イオン化し、このイオン化された分子または原子を加速して蒸着するものである。

【0043】また、請求項26の発明に係るX線多層膜ミラーの製造方法は、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類とするものである。

【0044】また、請求項27の発明に係るX線多層膜ミラーの製造方法は、フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させた後、フラーレン類をイオン化し加速して蒸着するものである。

【0045】また、請求項28の発明に係るX線多層膜ミラーの製造方法は、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとするものである。

【0046】

【作用】請求項1の発明における炭素薄膜の形成方法は、分子または原子を一つ以上イオン化し、加速して基板上に蒸着することにより、炭素分子を表面において拡散させ、またスパッタ的作用により表面の凹凸を取り除く。したがって平坦な炭素薄膜の形成が可能となる。

【0047】また、請求項2の発明における炭素薄膜の形成方法は、蒸発しているフラーレン分子の流れの中に熱電子を照射することにより、フラーレン分子の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにする。このイオンを

基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させる。これにより、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着が可能となる。

【0048】また、請求項3の発明における炭素薄膜の形成方法は、蒸発する際に断熱膨張による過冷却状態を作りながら蒸発させることにより、フラーレン分子の塊(クラスター)の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにし、このイオンを基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させるので、従来の成膜法にくらべイオン化電圧あるいは加速電圧などの構造制御パラメータが増え、しかも、これらのパラメータは電気回路により精度が高く設定でき、構造制御をきめ細かく正確に実施することが可能となる。

【0049】また、請求項4の発明における炭素薄膜の形成方法は、フラーレン類として球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を単一種類または複数種類混合して用いることにより、これらの分子が平坦に配列された炭素薄膜を形成することが可能となる。

【0050】また、請求項5の発明における炭素薄膜の形成方法は、蒸発しているカーボンナノチューブ分子の流れの中に熱電子を照射することにより、カーボンナノチューブ分子の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにする。このイオンを基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させる。これにより、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着が可能となる。

【0051】また、請求項6の発明における炭素薄膜の形成方法は、分子または原子を加速する際の加速エネルギーを前記分子の結合エネルギーより大とすることにより、多面体あるいは円筒あるいはらせん形状を持つ複数の炭素原子からなる分子が崩れ、非晶質の平坦な炭素薄膜となる。

【0052】また、請求項7の発明における炭素薄膜の改質方法は、炭素分子を薄膜状に形成した炭素薄膜にイオンを注入することにより、炭素薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する。

【0053】また、請求項8の発明における炭素薄膜の改質方法は、炭素分子を薄膜状に形成した炭素薄膜にイオンを注入すると共に熱処理を行うことにより、炭素薄膜の物理的および化学的性質をさらに広範囲に改質する。

【0054】また、請求項9の発明における炭素薄膜の改質方法は、フラーレン薄膜に対しては結晶性などの高次構造と厚さを種々の条件で作製したものをを用い、また、イオン注入条件としては、注入するイオンの種類、注入時のエネルギー、注入量を各種組み合わせることにより、フラーレン薄膜の物理・化学的性質を広範囲に改質する。

【0055】この発明においては、イオン注入法により注入時に原子のもつエネルギーを100eV（電子ボルト）から最高4MeV（メガ電子ボルト）までの範囲で変化させて不純物原子イオンの注入を行う。この注入原子イオンとフラーレン類薄膜との相互作用は、注入時のエネルギーにより大きく変化する。すなわち低エネルギー条件では、フラーレン分子は元の分子構造を保持し、注入される原子は、フラーレン薄膜の表面近傍に注入される。また、高エネルギー条件では、フラーレン分子は注入原子との衝突時に得られるエネルギーにより、元の分子構造を保持できず、異なる一次構造へ変化する。この時の構造変化は、注入エネルギーを主とする注入時の条件によって多様に変化するため一律に表現することはできない。また、この時の注入される原子は、エネルギーに応じてフラーレン類薄膜の内部まで到達することができる。この注入効果は、注入原子の質量によっても大きく変化する。

【0056】また、請求項10の発明における炭素薄膜の改質方法は、フラーレン類が、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有することにより、平坦性に優れたフラーレン類薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する。

【0057】また、請求項11の発明における炭素薄膜の改質方法は、カーボンナノチューブ薄膜に対しては結晶性などの高次構造と厚さを種々の条件で作製したものをを用い、また、イオン注入条件としては、注入するイオンの種類、注入時のエネルギー、注入量を各種組み合わせることで用いることにより、カーボンナノチューブ薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する。

【0058】また、請求項12の発明における炭素薄膜の改質方法は、 1H 、 4He 、…等のイオンを単一種類または複数種類用いることにより、炭素薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する。

【0059】また、請求項13の発明における炭素薄膜の改質方法は、フラーレン類薄膜の電気伝導度を 10^{-9} ジーメンス/cm \sim 10^3 ジーメンス/cmの範囲で制御することにより、フラーレン類薄膜を半導体材料に改質する。

【0060】また、請求項14の発明における炭素薄膜の改質方法は、炭素薄膜を、グラファイト構造を有する薄膜、ダイヤモンド構造を有する薄膜、p型半導体材料およびn型半導体材料のいずれかに改質することにより、炭素薄膜を電子デバイスに好適な特性に改質する。

【0061】また、請求項15の発明における炭素薄膜の改質方法は、フラーレン類薄膜をクラスターイオンビーム(ICB)法により形成することにより、平坦性に優れたフラーレン類薄膜を改質することが可能となる。

【0062】また、請求項16の発明における電子デバ

イスは、改質されたフラーレン類薄膜を、単一種類または複数種類組み合わせる素子とすることにより、高温動作できる電子デバイスが可能となる。

【0063】また、請求項17の発明における電子デバイスは、p型およびn型半導体材料に改質されたフラーレン類薄膜によりpn接合を形成し、この特性を利用して整流素子、スイッチング素子、受光素子、発光素子あるいはこれらを複数種類組み合わせる複合素子を構成することにより、高温動作できる電子デバイスが可能となる。

【0064】また、請求項18の発明における電子デバイスは、フラーレン類薄膜からなる素子を、可視光に対して透明な光学基板上に形成することにより、ディスプレイ等の光エレクトロニクスに応用可能な電子デバイスの提供が可能となり、新規な電子デバイスの提供が可能となる。

【0065】また、請求項19の発明におけるX線多層膜ミラーは、多層膜の少なくとも一層を、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子により構成することにより、従来より密度の低い炭素薄膜からなる層がX線多層膜の反射率を上昇させる。

【0066】また、請求項20の発明におけるX線多層膜ミラーは、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類としたことにより、フラーレンで形成される薄膜は従来の炭素薄膜より密度が低くX線多層膜の反射率を上昇させる。

【0067】また、請求項21の発明におけるX線多層膜ミラーは、フラーレン類が、球殻状または球殻断片状の炭素分子

C_n ($n=18\sim500$)

を1種以上含有したことにより、例えば C_{60} で密度が 1.7 g/cm^3 と従来の炭素薄膜より密度が低く、X線多層膜の反射率を上昇させる。

【0068】また、請求項22の発明におけるX線多層膜ミラーは、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとしたことにより、カーボンナノチューブで形成される薄膜は従来の炭素薄膜より密度が低くX線多層膜の反射率を上昇させる。

【0069】また、請求項23の発明におけるX線多層膜ミラーは、フラーレン類薄膜と金属薄膜を交互に積層した多層膜としたことにより、X線多層膜の反射率をさらに上昇させる。

【0070】また、請求項24の発明におけるX線多層膜ミラーの製造方法は、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成することにより、従来の炭素薄膜より密度が低くX線の反射率を上昇させた炭素薄膜を形成することが可能となる。

【0071】また、請求項25の発明におけるX線多層膜ミラーの製造方法は、分子または原子を一つ以上イオン化し加速して蒸着することにより、炭素分子を表面において拡散させ、またスパッタ的作用により表面の凹凸を取り除く。したがって平坦な炭素薄膜の形成が可能となる。

【0072】また、請求項26の発明におけるX線多層膜ミラーの製造方法は、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類とすることにより、蒸発しているフラーレン分子の流れの中に熱電子を照射しフラーレン分子の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにする。このイオンを基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させる。これより炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着が可能となる。

【0073】また、請求項27の発明におけるX線多層膜ミラーの製造方法は、蒸発する際に断熱膨張による過冷却状態を作りながら蒸発させることにより、フラーレン分子の塊（クラスター）の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにし、このイオンを基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させるので、従来の成膜法にくらべイオン化電圧あるいは加速電圧などの構造制御パラメータが増え、しかも、これらのパラメータは電気回路により精度が高く設定でき、構造制御をきめ細かく正確に実施することが可能となる。

【0074】また、請求項28の発明におけるX線多層膜ミラーの製造方法は、蒸発しているカーボンナノチューブ分子の流れの中に熱電子を照射することにより、カーボンナノチューブ分子の一部あるいは全部を正に帯電したイオンにする。このイオンを基板に向かって加速するように加速電圧を与えて基板上に膜を堆積させる。これより炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着が可能となる。

【0075】

【実施例】

実施例1. 以下、この発明の一実施例を図について説明する。図1は本発明一実施例による炭素薄膜の形成方法の構成を示す概略図である。図1において、31は真空槽、32は該真空槽を排気するための排気装置、33はるつぼ、34はフラーレンC₆₀でるつぼ33に収容されている。35はるつぼ33を加熱するヒータ、36は該ヒータ35からの輻射熱を遮断する熱シールド板であり、上記るつぼ33、上記ヒータ35及び熱シールド板36により、基板に蒸着すべき物質の蒸気を上記真空槽31内に噴出して蒸気を生成する蒸気発生源37が形成されている。38はイオン化用の電子39を放出するイオン化フィラメント、40は該イオン化フィラメント38から放出された電子を引き出す引き出し電極、41は該イオン化フィラメント38からの熱輻射を遮断する熱シールド板であり、上記イオン化フィラメント38、上記引き出し電極40及び上記熱シールド板41によ

り、上記るつぼ33からの蒸気をイオン化するためのイオン化手段42が形成されている。43は上記イオン化されたC₆₀イオンまたはC₆₀の塊のイオン44を加速してこれをイオン化されていない中性C₆₀または中性C₆₀の塊45とともに基板46に衝突させて薄膜を蒸着させる加速電極である。なお、47はC₆₀イオンもしくはC₆₀の塊のイオン44と中性C₆₀もしくは中性C₆₀の塊45からなる分子ビームである。

【0076】次に炭素薄膜の形成方法について説明する。まず、C₆₀34をるつぼ33内に充填し、上記排気装置32により真空槽31内を排気する。次いで、ヒータ35でるつぼ33を数百度に加熱し、C₆₀34を蒸気としてるつぼ33より噴出させる。るつぼ33より噴出したC₆₀34は、C₆₀単体もしくは二つ以上のC₆₀が緩やかに結合した状態のC₆₀の塊状分子集団となる。この分子ビーム47は、イオン化フィラメント38から引き出し電極40によって引き出された電子39と衝突するため、その一部のC₆₀及びC₆₀の塊がイオン化されてC₆₀イオンまたはC₆₀の塊のイオン44となる。このC₆₀イオンもしくはC₆₀の塊のイオン44は加速電極43と引き出し電極40との間に形成された電界により適度に加速され、イオン化されていない中性C₆₀もしくは中性C₆₀の塊45がるつぼ33から噴射されるとき運動エネルギーでもって基板46に衝突すると共に、基板46に衝突し、これにより該基板46上に炭素薄膜が蒸着形成される。

【0077】加速エネルギーが数百eVの場合は、加速エネルギーを与えられたC₆₀イオンもしくはC₆₀の塊のイオン44により基板46上の蒸着されたC₆₀を平坦に配列させることが出来、C₆₀による粗さ数オングストローム以下の平坦な炭素薄膜が形成できる。加速エネルギーが数百eV以上の場合には、加速エネルギーを与えられたC₆₀イオンもしくはC₆₀の塊のイオン44により基板46上の蒸着されたC₆₀の構造が崩され、これにより非晶質の粗さ数オングストローム以下の平坦な炭素薄膜が形成できる。

【0078】実施例2. 図2は本発明一実施例によるフラーレン薄膜形成方法の構成を示す概略図である。図において51はフラーレン薄膜を形成するためのアルカリハライドやマイカなどの結晶性基板、52は結晶基板上に構造を制御しながら形成したフラーレン薄膜、53はるつぼ内に仕込まれた原料のフラーレン、54は原料53を加熱し蒸発させるためのるつぼ、55は蒸発した原料を断熱膨張させ過冷却状態を作りだし、原料のクラスターを形成させたりさせなかったり制御するためのるつぼ蓋、56はるつぼを加熱するためのフィラメント、57はるつぼより蒸発した分子あるいはクラスターをイオン化するためのフィラメント、58はイオン化フィラメント17から放出された熱電子、59は熱電子を分子あるいはクラスターの流れの中に効果的に放出するため

の引き出し電極、60はイオン化した分子あるいはクラスターを加速するための電極、61はフラーレン薄膜52の形成開始と終了を制御するためのシャッター、62はイオン化したフラーレン分子あるいはフラーレンクラスター、63は結晶基板51を固定する基板ホルダーであり、64は必要に応じて基板51を加熱することができるヒータ、65はるつぼ加熱フィラメント56、イオン化フィラメント57、引き出し電極59に加えられる電圧、イオンの加速をする電極60に加えられる電圧、基板加熱用ヒータ64を制御するコントローラ、66は真空槽、67は真空排気装置である。

【0079】次に具体的な薄膜形成方法について説明する。蒸着物質としてはフラーレン類のなかで最も代表的な炭素60個からなるサッカーボール構造のもつC₆₀を用いた。このフラーレンをるつぼ54の中に入れ、基板51としてはアルカリハライド単結晶の一つである

(100) NaCl結晶を基板ホルダー63に固定し、真空排気装置67で真空槽66内を 10^{-7} Torr台まで排気した。るつぼ蓋55としては、直径2mmの穴の開いたものを用いた。るつぼ加熱用のフィラメントに電流を流し、蒸着速度が毎分2ナノメートルになるようにるつぼ54の温度を制御した。次にイオン化フィラメントに電流を流し、引き出し電極の電圧(以後イオン化電圧という)を60Vに設定した。るつぼ-加速電極間の電圧(以後加速電圧という。加速電極と基板ホルダーは同電位に設定した)を500V印加し、基板温度は室温に設定した。この状態でシャッターを開きフラーレンの蒸着を開始し、約200ナノメートルの膜厚に達したところでシャッターを閉じ薄膜形成を終了した。

【0080】図3に、この条件によって形成したフラーレン薄膜のX線回折による構造評価結果を示している

(実線)。また、比較のため加速電圧、イオン化電圧を印加せず、その他の条件は全く同じに設定した場合の構造評価結果も図示している(破線)。イオン化も加速も行っていないフラーレン薄膜の構造は、X線回折に特徴的なピークが存在しないことから非晶質構造であるのに対し、イオン化(60V)・加速(500V)をすると面心立方格子の(111)面および(222)面と同定される回折ピークが現れ、薄膜の結晶性が高まると共に、分子の配向性もあることがわかった。なお、MBE法では 10^{-9} Torr前後か、それ以下の真空度で蒸着速度も毎分数分の1ナノメートルとゆっくりした速度で、しかも基板を80~150℃程度に加熱しないと構造規則性を有する膜が得られなかった。

【0081】実施例3。蒸着物質としてはフラーレンのなかで最も代表的な炭素60個からなるサッカーボール構造のもつC₆₀を用いた。基板としてはアルカリハライド単結晶の一つである(100) NaCl単結晶を用い、実施例2と同じ手順で薄膜を形成した。蒸着条件は、イオン化電圧を60V、るつぼ-加速電極間の加速

電圧を100V、基板温度は室温、蒸着速度は毎分2ナノメートルに設定して約200ナノメートルの膜厚で形成した。

【0082】図4にこの条件によって形成したフラーレン薄膜のX線回折による構造評価結果を示している(実線)。また、比較のため加速電圧、イオン化電圧を印加せず、その他の条件は全く同じに設定した場合の構造評価結果も図示している(破線)。イオン化も加速も行っていないフラーレン薄膜の構造は、X線回折に特徴的なピークが存在しないことから非晶質構造であるのに対し、イオン化(60V)・加速(100V)をすると面心立方格子の(220)面と同定される回折ピークが現れ、薄膜の結晶性が高まると共に、分子の配向性もあることがわかった。また、実施例1との結果とも比較すると、加速電圧の違いにより分子の配向性が変化していることが明らかになった。このことは加速電圧を変えることにより、結晶内の分子の配向性を制御できることを示している。

【0083】実施例4。蒸着物質としてはフラーレンのなかで最も代表的な炭素60個からなるサッカーボール構造のものを用いた。基板としてはアルカリハライド単結晶の一つである(100) NaCl単結晶を用い、実施例2と同じ手順で薄膜を形成した。蒸着条件は、イオン化電圧を60V、るつぼ-基板間の加速電圧を800V、基板温度は室温、蒸着速度は毎分2ナノメートルに設定して約200ナノメートルの膜厚の薄膜を形成した。

【0084】図5にこの条件によって形成したフラーレン薄膜のX線回折による構造評価結果を示している。上記条件で形成された薄膜では、イオン化および加速も行っていないフラーレン薄膜とおなじように非晶質構造になっていることがわかった。従って加速電圧を変えることにより、いままでも結晶性・配向性の高い状態から電圧を変えることにより、瞬時に結晶性の低い状態に膜構造を段階的に変化させることができた。

【0085】なお、上記実施例2~4において、真空槽内の真空度を 10^{-6} ~ 10^{-7} 程度に設定して薄膜を形成した例を示したが、この真空度よりも高い超高真空にすることにより、さらに結晶性および配向性の高い薄膜が形成できた。また、上記実施例2~4において、基板の温度を室温に設定して薄膜を形成した例を示したが、基板温度を室温よりも高く設定すると、さらに結晶性および配向性の高い薄膜が形成できた。さらに上記実施例2~4において、結晶性基板としてNaClを用いた例を示したが、基板としてKBr・KClなどのアルカリハライド単結晶やマイカを用いても同様の結晶性、配向性の高い薄膜が形成できるとともに、ガラスやシリコン酸化膜などの非結晶性上に形成すると非晶質構造の薄膜が形成され、基板の種類をも組み合わせるとフラーレン類薄膜を非晶質状態から結晶性・配向性の高いものまで制御することができた。

【0086】実施例5. 図6は、 ^{11}B のイオン注入による改質方法により物理的性質を改質されたフラーレン類薄膜の空気中・室温における電気伝導度と注入エネルギーとの関係を示すものである。フラーレンは C_{60} を用い、 NaCl 単結晶の(100)へき開面を基板として用いた。成膜法はICB法を用い、条件としては、イオン化電圧30V;加速電圧100V;成膜速度 毎分2ナノメートル(1ナノは10億分の1)の条件を用い、膜厚200ナノメートルまで成長させ C_{60} 薄膜を形成した。また、この時の注入イオン量は、 C_{60} 薄膜の面積 1cm^2 当り 10^{16} 個である。図からわかるように、注入エネルギー40KeVでは、約0.1ジーメンズ/cmの電気伝導度を示したが、注入エネルギーを増加すると電気伝導度は指数関数的に増大し、240KeVでは約10ジーメンズ/cmの電気伝導度を示した。電気伝導度の値は、空気中で数日放置しても実験誤差の範囲で不変であった。また、Pの注入においても、注入量が、 C_{60} 薄膜の面積 1cm^2 当り 10^{16} 個の場合には電気伝導度と注入エネルギーとの関係はBの注入の場合とほぼ同様な結果を示した。

【0087】実施例6. 図7は ^{11}P のイオン注入により物理的性質を改質されたフラーレン類薄膜の空気中・室温における電気伝導度とイオン注入量との関係を示すものである。フラーレンは C_{60} を用い、石英を基板として用いた。成膜法はICB法を用い、条件としては、イオン化電圧60V;加速電圧100V;成膜速度 毎分2ナノメートル(1ナノは10億分の1)の条件を用い、膜厚100ナノメートルまで成長させ C_{60} 薄膜を形成した。また、この時の注入エネルギーは40KeVである。図からわかるように、注入イオン量を増加するに従い、電気伝導度は大きく増加する傾向が得られた。イオン注入量が 1cm^2 当り 10^{14} 個の場合には、約 5×10^{-5} ジーメンズ/cmの値であるのに対し、イオン注入量が 1cm^2 当り 10^{16} 個の場合には、約0.1ジーメンズ/cmの値を示し、電気伝導度が3桁以上変化した。この場合も室温・空気中で電気伝導度の経時変化はみられず、イオン注入の状態は安定に保持された。また、Bの注入の場合には同じ注入エネルギーでイオン注入量が 1cm^2 当り 10^{14} 個の場合には、約 5×10^{-5} ジーメンズ/cmの値を示し、Pの同一条件での注入と比較して一桁高い電気伝導度を示した。参考として、イオン注入を行わないフラーレン薄膜の電気伝導度は非常に低く 10^{-7} ジーメンズ/cm以下の値を示した。

【0088】実施例7. 図8にイオン注入量 1cm^2 当り 10^{16} 個、注入エネルギー40KeVの条件でPとBをイオン注入したフラーレン薄膜の電気伝導度の温度特性を示す。この時用いたフラーレン薄膜は実施例5の場合と同一のものをを用いた。図から温度を低くするに従い伝導度が低くなるという半導体的挙動を示すことがわかった。この図は、電気伝導度の対数を温度の逆数で、プロ

ットした一般にアレニウスプロットと呼ばれるプロットで、このプロットの勾配から活性化エネルギーと呼ばれる注入した不純物による電気の運び手(キャリア)が電気伝導に寄与するために越えるべきエネルギー障壁の高さがわかる。図から、PとBとでは電気伝導度の絶対値も活性化エネルギーもほぼ等しいことがわかる。また、ここには結果を図に示さないが注入エネルギーを増加するとアレニウスプロットの勾配が小さくなり活性化エネルギーが小さな値になり伝導特性が上がるということがわかった。

【0089】実施例8. 図9にイオン注入量 1cm^2 当り 10^{16} 個、注入エネルギー40KeVの条件でMgをイオン注入したフラーレン薄膜の電気伝導度の温度特性を示す。この時用いたフラーレン薄膜は実施例5の場合と同一のものをを用いた。図からMgの注入の場合には、BとPの注入と同様に温度を低くするに従い電気伝導度が低くなるという半導体的挙動を示すことがわかった。しかし、Mgの注入では、BとPの注入と比較して、室温での電気伝導度は約1桁低く、活性化エネルギーも大きいことがわかった。

【0090】実施例9. 図10にイオン注入量 1cm^2 当り 10^{14} 個、注入エネルギー40KeVの条件でKをイオン注入したフラーレン薄膜の電気伝導度の温度特性を示す。この時用いたフラーレン薄膜は実施例5の場合と同一のものをを用いた。この場合の電気伝導度の温度特性は、実施例7及び8と異なり、室温付近では半導体的活性化挙動を示したが、温度を下げて200K付近にすると活性化エネルギーはほぼ零となり100K付近よりも低温域では、温度を下げると電気伝導度が増大するという金属的な挙動を示した。この結果は、注入量をさらに増大させた場合に、室温付近でも金属的性質を付与できることを示すと共に、超伝導体に改質できる可能性を示している。

【0091】上記実施例5~9から、イオン注入法により空気中で安定な不純物添加状態を実現することができ、イオン注入条件に応じてフラーレン薄膜の電気伝導度を8桁以上の広い範囲にわたり制御することができ、注入イオンの種類によって半導体的性質から金属的性質までフラーレン薄膜の電気伝導特性を変化し得ることがわかった。さらに、イオン注入後のキャリアの極性をHall効果測定で同定したところ、Pの注入の場合にはn型で、Bの注入の場合にはp型であることがわかった。

【0092】実施例10. 次にフラーレン分子と、注入原子との衝突時に得られるエネルギーにより、異なる一次構造へ変化するかどうかを検証するために、ICB法で加速電圧100V、イオン化電圧30Vで成膜した C_{60} 薄膜のイオン注入前後での赤外線吸収スペクトルとラマン散乱スペクトルを調べた。図11に赤外線吸収スペクトルを示す。図からイオン注入前の試料においては、

C_{60} に特有な吸収ピークが 1429 cm^{-1} 、 1182 cm^{-1} にみられるが、イオン注入後の試料では、これらのピークが消失している。この結果は、 C_{60} の赤外振動モードが分子構造の変化により消失したものと考えられる。また、イオン注入により、新しく赤外吸収ピークがあらわれていないことから、炭素以外の他の原子によりCHやCOなどの構造ができていないこともわかる。

【0093】図12にラマン散乱スペクトルを示す。図からイオン注入前の試料においては、 C_{60} に特有な散乱ピークが 1570 cm^{-1} 、 1465 cm^{-1} 、 1424 cm^{-1} にみられるが、イオン注入後の試料では、これらのピークが消失し、代わりにブロードな散乱があらわれる。このうち特に、 1332 cm^{-1} 付近の散乱は、炭素原子間結合の電子軌道の、 p^z 軌道に対応しており、ダイヤモンド的な構造が生成していると考えられる。また、ここでは結果を図で示さないが、図と異なる条件でのイオン注入では、 p^z 軌道に対応するブロードな散乱が観測される場合もあり、この場合には、グラファイト的構造が生成していると考えられる。また、イオン注入後の熱処理でこれらのブロードな散乱がシャープになり、熱処理により結晶化が進むことがわかった。以上のように、イオン注入の条件および注入後の処理を色々変化させることにより、フラーレン薄膜の一次構造および高次構造が制御可能なことがわかった。

【0094】実施例11. 先の実施例において、フラーレン薄膜にPをイオン注入した場合のキャリアはn型であり、Bを注入した場合のキャリアはp型であることを示した。この結果に基づき、p型およびn型半導体材料に改質されたフラーレン類薄膜によりpn接合を形成し、この電圧-電流特性を評価した。図13にpn接合素子の断面図を示す。71はフラーレン薄膜、72はBイオン注入領域、73はPイオン注入領域、74、75は金属電極、76は基板である。この場合のイオン注入条件を以下に説明する。電極上にICB法で形成した C_{60} 薄膜に対し、まずBをイオン注入する。次にPをイオン注入する。ここで重要な点は、Bの注入エネルギーをPの注入エネルギーよりも大きくすることであり、これにより、膜の厚さ方向でBとPの注入領域を分けて、ヘテロな接合を形成する点にある。

【0095】図14に、図13のBの注入領域側の電極を接地し、Pの注入領域側の電極に電圧を印加した場合の電圧-電流特性を示す。図から、負電圧を印加した場合には電流が流れ易く、正電圧を印加した場合には流れにくいという整流性を示すことがわかった。また、この特性は、Bの注入領域をp型半導体、Pの注入領域をn型半導体とした場合の整流性に対応していた。

【0096】ここでは、pn接合に基づく整流機能を示したが、pn接合は整流素子に限らず受光素子や発光素子も可能であり、また、pnp型接合による電界効果型のスイッチング素子も可能である。さらに、これらを複

数種類組み合わせた複合素子もフラーレン薄膜をベースとして形成可能である。また、フラーレン類薄膜は可視光に対して透明な光学基板上に形成することが可能なため薄膜トランジスタなどディスプレイ用電子デバイスも可能となる。

【0097】このようにして生成されたフラーレン類薄膜に対する不純物原子のドーピング状態、あるいは、一定の条件で生成する一次構造の変化したフラーレン類分子は空気中で安定な状態を保持することができるため、イオン注入法によるフラーレン類薄膜の物理・化学的性質の改質方法は、産業上利用することが可能であり、特に、新規な電子デバイスを作製するための手段として有効である。

【0098】実施例12. 図15は本発明の他の実施例であるX線多層膜ミラーを示す図であり、例えばシリコン（以下Si）等の基板46上に、多面体形状を有する複数の原子からなる分子である C_{60} の炭素薄膜81と金（以下Au）薄膜82を交互に積層させたものである。また図16は、X線多層膜ミラーの製造方法の一実施例として、クラスターイオンビーム蒸着法により、多面体形状を持つ複数の炭素原子からなる分子である C_{60} とAuを用いて多層膜（図15）を形成する構成を示す概略図である。

【0099】図16において、101は真空槽、102は該真空槽を排気するための排気装置、103はるつぼ、104はフラーレン C_{60} でるつぼ103に収容されている。105はるつぼ103を加熱するヒータ、106は該ヒータからの輻射熱を遮断する熱シールド板であり、上記るつぼ103、上記ヒータ105及び熱シールド板106により、基板に蒸着すべき物質の蒸気を上記真空槽101内に噴出して蒸気を生成する蒸気発生源107が形成されている。108はイオン化用の電子109を放出するイオン化フィラメント、110は該イオン化フィラメント108から放出された電子を引き出す引き出し電極、111は該イオン化フィラメント108からの熱輻射を遮断する熱シールド板であり、上記イオン化フィラメント108、上記引き出し電極110及び上記熱シールド板111により、上記るつぼ3からの蒸気をイオン化するためのイオン化手段112が形成されている。113は上記イオン化された C_{60} イオンまたは C_{60} の塊のイオン114を加速してこれをイオン化されていない中性 C_{60} または中性 C_{60} の塊115とともに基板116に衝突させて薄膜を蒸着させる加速電極である。なお、117は C_{60} イオンまたは C_{60} の塊のイオン114と中性 C_{60} または中性 C_{60} の塊115からなる分子ビームである。

【0100】また、118はるつぼ、119はAuでるつぼ118に収容されている。120は上記るつぼ118に電子を照射するつぼ118の加熱を行うボンバード用フィラメント、121は該ボンバード用フィラメント

120からの輻射熱を遮断する熱シールド板であり、上記するつぼ118、ボンバー用フィラメント120及び熱シールド板121により、基板に蒸着すべき物質の蒸気を上記真空槽101内に噴出してクラスターを生成する蒸気発生源122が形成されている。123はイオン化用の電子124を放出するイオン化フィラメント、125は該イオン化フィラメント123から放出された電子124を引き出す引き出し電極、126はイオン化フィラメント123からの熱輻射を遮断する熱シールド板であり、上記イオン化フィラメント123、上記引き出し電極125及び上記熱シールド板126により、上記するつぼ118からのクラスターをイオン化するためのイオン化手段127が形成されている。128は上記イオン化されたクラスターイオン129を加速してこれをイオン化されていない中性クラスター130とともに基板116に衝突させて薄膜を蒸着させる加速電極である。なお、131はクラスターイオン129と中性クラスター130とからなるクラスタービームである。132、133はシャッター、134、135は膜厚計、136は基板116を回転させて蒸着薄膜の膜厚均一性を上げるための回転機構である。

【0101】次にX線多層膜ミラーの製造方法について説明する。まず、C₆₀104をるつぼ3内に、Au119をるつぼ118内に充填し、上記排気装置102により真空槽101内を排気する。次いで、シャッター132、133を閉じた状態で、ヒータ105でるつぼ103を数百度に加熱し、C₆₀104を蒸気としてるつぼ103より噴出させる。るつぼ103より噴出したC₆₀104は、C₆₀単体もしくは二つ以上のC₆₀が緩やかに結合した状態のC₆₀の塊状分子集団となる。この分子ビーム117は、イオン化フィラメント108から引き出し電極110によって引き出された電子109と衝突するため、その一部のC₆₀及びC₆₀の塊がイオン化されてC₆₀⁺イオンまたはC₆₀の塊のイオン114となる。このC₆₀⁺イオンまたはC₆₀の塊のイオン114は、加速電極113と引き出し電極110との間に形成された電界により適度に加速され、イオン化されていない中性C₆₀または中性C₆₀の塊115がるつぼ103から噴射されるとき運動エネルギーでもって基板116に衝突すると共に、基板116に衝突し、これにより該基板116上に炭素薄膜が蒸着形成されるようにする。また、ボンバー用フィラメント120に通電して発熱せしめ、該ボンバー用フィラメント120からの輻射熱により、または該ボンバー用フィラメント120から放出される熱電子をるつぼ118に衝突させること、すなわち電子衝突によって、該るつぼ118内のAu119を加熱し蒸発させる。そして該るつぼ118内のAu119の蒸気圧が0.1~10 Torr程度になる温度に昇温すると、るつぼ118から噴出した金属蒸気は、るつぼ118と真空槽101との圧力差により断熱膨張してクラス

ターと呼ばれる、多数の原子が緩く結合した塊状原子集団となる。

【0102】このクラスタービーム131は、イオン化フィラメント123から引き出し電極125によって引き出された電子124と衝突するため、その一部のクラスターはそのうち一個の原子がイオン化されてクラスターイオン129となる。このクラスターイオン129は加速電極128と引き出し電極125との間に形成された電界により適度に加速され、イオン化されていない中性クラスター130がるつぼ118から噴射されるとき運動エネルギーでもって基板116に衝突すると共に、基板116に衝突し、これにより該基板116上にAu薄膜が蒸着形成されるようにする。シャッター132を開け、基板116上にC₆₀による粗さ数オングストローム以下の平坦な炭素薄膜を数nm形成する。次に、シャッター132を閉じ、シャッター133を開け、炭素薄膜上にAu薄膜を数nm形成し、シャッター133を閉じる。

【0103】これを50回以上繰り返して行うことでX線多層膜ミラーが形成できる。C₆₀蒸着側の加速エネルギーを、例えば、数百eVとすると、イオン化されたC₆₀⁺イオンまたはC₆₀の塊のイオン114がもつ加速エネルギーにより蒸着薄膜表面上で拡散が促進され平坦な炭素薄膜が形成できる。また、Au蒸着側の加速エネルギーを、例えば、1KeVとすると、イオン化されたクラスターイオン129がもつ加速エネルギーにより蒸着薄膜表面上で拡散が促進され平坦なAu薄膜が形成できる。また、どちらの場合も原子一個当りの与えられる加速エネルギーは数eVと小さいので、界面の原子を混合させることはない。さらに、薄膜形成時に基板温度を上げる必要はないので界面で拡散が生じることはない。このため、反射率の高いX線多層膜ミラーが実現できる。

【0104】実施例13. 図17は本発明の他の実施例であるX線多層膜ミラーを示す図であり、例えばSi等の基板46上に、多面体形状を有する複数の原子からなる分子であるC₇₀の炭素薄膜151と白金(以下Pt)152を交互に積層させたものである。また、図18は、X線多層膜ミラーの製造方法の別の実施例として、多面体形状を持つ複数の原子からなる分子であるC₇₀とPtを用いて多層膜(図17)を形成する構成を示す概略図である。

【0105】図18において201は真空槽、202は該真空槽を排気するための排気装置、203はるつぼ、204はフラーレンC₇₀でるつぼ203に収容されている。205はるつぼ203を加熱するヒータ、206は該ヒータからの輻射熱を遮断する熱シールド板であり、上記するつぼ203、上記ヒータ205及び熱シールド板206により、基板に蒸着すべき物質の蒸気を上記真空槽201内に噴出して蒸気を生成する蒸気発生源207が形成されている。208は電子ビーム蒸着器、209

はPtで電子ビーム蒸着器、209はPtで電子ビーム蒸着器208に充填されている。210は上記電子ビーム蒸着器の電子ビーム生成用フィラメントから発生される輻射熱を遮断する熱シールド板であり、上記電子ビーム蒸着器208及び熱シールド板210により、基板に蒸着すべき物質の蒸気を上記真空槽201内に噴出して蒸気を生成する電子ビーム蒸気発生源211が形成されている。212はアルゴン（以下Ar）イオン生成器、213はArイオンを加速する加速電極、214はArイオンビーム、215は該Arイオンビームのビーム径を調整するための電磁石である。なお、216はC₇₀またはC₇₀の塊からなる分子ビーム、217はPt原子またはPtの塊からなるビームである。218は基板、219、220、221はシャッター、222、223は膜厚計、224は基板218を回転させて蒸着薄膜の膜厚均一性を上げるための回転機構である。

【0106】次にX線多層膜ミラーの製造方法について説明する。まず、C₇₀204をるつぼ203内に、Pt209を電子ビーム蒸着器208内に充填し、上記排気装置202により真空槽201内を排気する。次いで、シャッター219、220、221を閉じた状態で、ヒータ205でるつぼ203を数百度に加熱し、C₇₀204を蒸気としてるつぼ203より噴出させる。るつぼ203より噴出したC₇₀204は、C₇₀単体または二つ以上のC₇₀が緩やかに結合した状態のC₇₀の塊状分子集団となる。この分子ビーム216がるつぼ203から噴出されるとき運動エネルギーでもって基板218に衝突し、これにより該基板218上に炭素薄膜が蒸着形成されるようにする。また、電子ビーム蒸着器208の電子ビーム生成用フィラメントに通電せしめ電子ビームを生成し電子ビーム蒸着器208に充填したPt209に電子ビームを照射する。電子ビームが照射されたPt209は電子ビームのエネルギーにより液化し蒸発する。

【0107】電子ビーム蒸着器208より噴出したPt209は、Pt単体もしくは二つ以上のPtが緩やかに結合した状態のPt塊状分子集団となる。このビーム217がるつぼ203から噴出されるとき運動エネルギーでもって基板218に衝突し、これにより該基板218上にPt薄膜が蒸着形成されるようにする。次に、Arイオン生成器212より発生したArイオンを加速電極213により加速エネルギーを与え、電磁石215により基板218全体にArイオンビーム214が照射されるようにビーム径を調整する。シャッター219、221を開け、基板218上にC₇₀による粗さ数オングストローム以下の平坦な炭素薄膜を数nm形成する。次に、シャッター219を閉じ、シャッター220を開け、炭素薄膜上にPt薄膜を数nm形成し、シャッター220を閉じる。

【0108】これを50回以上繰り返して行うことでX線多層膜ミラーが形成できる。炭素薄膜、Pt薄膜形成

中にArイオンビーム214を、例えば、膜表面すれすれの角度（数度）で入射させ、加速エネルギーを調整することで、薄膜表面で凸状になった部分をArイオンに与えられた加速エネルギーにより削り取ったり、表面上のC₇₀やPtを拡散させて、平坦化することにより、平坦な炭素薄膜、Pt薄膜が形成できる。膜表面すれすれの角度（数度）で入射させることにより、加速エネルギーを高くした場合でも、下地の薄膜の表面を乱すことや膜中にArイオンが入り込むことがない。さらに、薄膜形成時に基板温度を上げる必要はないので界面で拡散が生じることはない。このため、反射率の高いX線多層膜ミラーが実現できる。

【0109】なお、上記実施例12、13では、多面体形状を持つ複数の炭素原子からなる分子として、フラーレンと呼ばれるC₆₀、C₇₀を用いた場合について述べたが、これに限るものではない。例えば、C₇₅、C₇₈、C₈₄等のフラーレンを用いても同様の効果を奏することは言うまでもない。また、円筒あるいはらせん形状を持つ複数の炭素原子からなる分子として、バッキーチューブ（カーボンナノチューブ）を用いても同様の効果を奏する。

【0110】また、上記実施例12、13では、X線多層膜ミラーを形成する密度の高い薄膜の材料として、金属のAu、Ptを用いた場合について述べたが、これに限るものではない。また、上記実施例13では、多面体形状を持つ複数の炭素原子からなる分子以外の原子として、不活性ガスのArを用いた場合について述べたが、これに限るものではない。

【0111】
30 【発明の効果】以上のように、請求項1記載の発明によれば、前記分子または前記分子以外の分子または原子を一つ以上イオン化し加速して蒸着するので、炭素分子を表面において拡散させることができ、またスパッタの作用により表面の凹凸を取り除くことができる。したがって平坦な炭素薄膜を形成する効果がある。

【0112】また、請求項2記載の発明によれば、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類としたので、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着する効果がある。

40 【0113】また、請求項3の発明によれば、フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させた後、イオン化し加速して蒸着するので、炭素薄膜の構造制御をきめ細かく正確に実施する効果がある。

【0114】また、請求項4記載の発明によれば、フラーレン類として球殻状または球殻断片状の炭素分子C_n（n=18～500）を単一種類または複数種類混合して用いるので、平坦な炭素薄膜を形成する効果がある。

50 【0115】また、請求項5記載の発明によれば、円筒

またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとしたので、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着する効果がある。

【0116】また、請求項6記載の発明によれば、前記分子または前記分子以外の分子または原子を加速する際の加速エネルギーを前記分子の結合エネルギーより大とするので、炭素分子が崩れ、非晶質の平坦な炭素薄膜を形成する効果がある。

【0117】また、請求項7記載の発明によれば、炭素薄膜にイオン注入するので、炭素薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する効果がある。

【0118】また、請求項8記載の発明によれば、炭素薄膜にイオン注入すると共に熱処理を行うので、炭素薄膜の物理的および化学的性質をさらに広範囲に改質する効果がある。

【0119】また、請求項9記載の発明によれば、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類としたので、フラーレン類薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する効果がある。

【0120】また、請求項10記載の発明によれば、フラーレン類は、球殻状または球殻断片状の炭素分子 C_n ($n=18\sim500$) を1種以上含有するので、平坦性に優れたフラーレン類薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する効果がある。

【0121】また、請求項11記載の発明によれば、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとしたので、カーボンナノチューブ薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する効果がある。

【0122】また、請求項12記載の発明によれば、イオン注入に用いるイオンの種類として 1H , 4He , 7Li , ^{11}B , ^{12}C , ^{20}Ne , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{27}Al , ^{31}P , ^{39}K , ^{63}Cu , ^{75}As , ^{85}Rb , ^{133}Cs を単一種類または複数種類用いるので、炭素薄膜の物理的および化学的性質を広範囲に改質する効果がある。

【0123】また、請求項13記載の発明によれば、フラーレン類薄膜の電気伝導度を 10^{-9} ジーメンズ/cm $\sim 10^3$ ジーメンズ/cm の範囲で制御するので、フラーレン類薄膜を半導体材料に改質する効果がある。

【0124】また、請求項14記載の発明によれば、炭素薄膜を、グラファイト構造を有する薄膜、ダイヤモンド構造を有する薄膜、p型半導体材料およびn型半導体材料のいずれかに改質するので、炭素薄膜を電子デバイスに好適な特性に改質する効果がある。

【0125】また、請求項15記載の発明によれば、フラーレン類薄膜は、クラスターイオンビーム(ICB)法により形成されているので、平坦性に優れたフラーレ

ン類薄膜を改質する効果がある。

【0126】また、請求項16記載の発明によれば、改質されたフラーレン類薄膜を、単一種類または複数種類組み合わせる素子としたので、高温動作できる電子デバイスが得られる効果がある。

【0127】また、請求項17記載の発明によれば、p型およびn型半導体材料に改質されたフラーレン類薄膜によりpn接合を形成し、整流素子、スイッチング素子、受光素子および発光素子のいずれか、あるいはこれらを複数種類組み合わせる複合素子としたので、高温動作できる電子デバイスが得られる効果がある。

【0128】また、請求項18記載の発明によれば、前記素子を、可視光に対して透明な光学基板上に形成したので、ディスプレイ等の光エレクトロニクスに応用可能な電子デバイスが得られる効果があり、新規な電子デバイスを提供することができる効果がある。

【0129】また、請求項19記載の発明によれば、多層膜の少なくとも一層を、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子により構成したので、X線多層膜の反射率を上昇させる効果がある。

【0130】また、請求項20または21のいずれか1項記載の発明によれば、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類としたので、X線多層膜の反射率を上昇させる効果がある。

【0131】また、請求項22記載の発明によれば、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとしたので、X線多層膜の反射率を上昇させる効果がある。

【0132】また、請求項23記載の発明によれば、多層膜は、フラーレン類薄膜と金属薄膜を交互に積層したので、X線多層膜の反射率をさらに上昇させる効果がある。

【0133】また、請求項24記載の発明によれば、多面体、円筒またはらせん形のいずれか1種の形状を有する複数の炭素原子からなる分子を薄膜状に形成するので、X線多層膜の反射率を上昇させる炭素薄膜を形成する効果がある。

【0134】また、請求項25記載の発明によれば、分子または原子を1つ以上イオン化し加速して蒸着するので、炭素分子を表面において拡散させることができ、またスパッタの作用により表面の凹凸を取り除くことができ、したがって平坦な炭素薄膜を形成する効果がある。

【0135】また、請求項26記載の発明によれば、多面体形状の複数の炭素原子からなる分子をフラーレン類とするので、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着する効果がある。

【0136】また、請求項27記載の発明によれば、フラーレン類をイオン化する際に、少なくとも2個以上のクラスターを形成させるので、構造制御をきめ細かく正

確に実施する効果がある。

【0137】また、請求項28記載の発明によれば、円筒またはらせん形のいずれかの形状を有する複数の炭素原子からなる分子をカーボンナノチューブとするので、炭素原子より蒸気圧が低く数百度の加熱で蒸着する効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の炭素薄膜形成法に用いた装置を示す断面図である。

【図2】フラーレン分子をイオン化および加速して薄膜を形成する装置の概略図である。

【図3】フラーレン分子をイオン化および加速（イオン化電圧60V、加速電圧500V）して薄膜を形成した時と、イオン化および加速を行わずに薄膜を形成した時のX線回折による薄膜構造の比較図である。

【図4】フラーレン分子をイオン化および加速（イオン化電圧60V、加速電圧100V）して薄膜を形成した時と、イオン化および加速を行わずに薄膜を形成した時のX線回折による薄膜構造の比較図である。

【図5】フラーレン分子をイオン化および加速（イオン化電圧60V、加速電圧800V）して薄膜を形成した時のX線回折による薄膜構造評価図である。

【図6】この発明による、フラーレン薄膜へのBのイオン注入の効果の一実施例を示す電気伝導度と注入エネルギーとの関係のグラフ図である。

【図7】この発明による、フラーレン薄膜へのPのイオン注入の効果の一実施例を示す電気伝導度と注入イオン量との関係のグラフ図である。

【図8】この発明による、フラーレン薄膜へのPとBのイオン注入の効果の一実施例を示す電気伝導度の温度効果のグラフ図である。

【図9】この発明による、フラーレン薄膜へのMgのイオン注入の効果の一実施例を示す電気伝導度の温度効果のグラフ図である。

【図10】この発明による、フラーレン薄膜へのKのイオン注入の効果の一実施例を示す電気伝導度の温度効果のグラフ図である。

【図11】この発明による、フラーレン薄膜へのイオン注入の効果の一実施例を示す赤外線吸収スペクトルのグラフ図である。

【図12】この発明による、フラーレン薄膜へのイオン注入の効果の一実施例を示すラマン散乱スペクトルのグラフ図である。

【図13】この発明による電子デバイスの一実施例を示すpn接合素子の断面図である。

【図14】この発明によるpn接合素子の電圧-電流特性図である。

【図15】この発明のX線多層膜ミラーの一例を示す断面図である。

【図16】この発明のX線多層膜ミラー製造方法に用い

た装置を示す断面図である。

【図17】この発明のX線多層膜ミラーの他の一例を示す断面図である。

【図18】この発明のX線多層膜ミラー製造方法に用いた別の装置を示す断面図である。

【図19】従来の結晶性の高いフラーレン薄膜形成方法の概略図である。

【図20】従来の方法によるフラーレン薄膜への不純物ドーピングに用いられる高真空容器を示す構成図である。

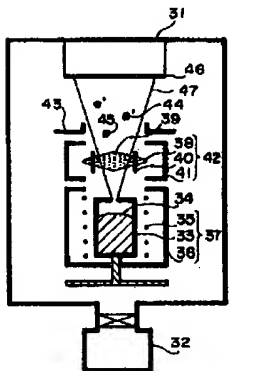
【符号の説明】

- 34 C₆₀
- 38 イオン化フィラメント
- 39 電子
- 42 イオン化手段
- 44 C₆₀イオンまたはC₆₀の塊のイオン
- 45 中性C₆₀または中性C₆₀の塊
- 46 基板
- 47 分子ビーム
- 51 アルカリハライドやマイカなどの結晶性基板
- 52 フラーレン薄膜
- 53 フラーレン
- 54 りつぽ
- 55 りつぽ蓋
- 56 りつぽを加熱するためのフィラメント
- 57 分子あるいはクラスターをイオン化するためのフィラメント
- 58 熱電子
- 59 引き出し電極
- 60 加速電極
- 61 シャッター
- 62 イオン化したフラーレン分子あるいはフラーレンクラスター
- 63 基板ホルダー
- 64 ヒータ
- 65 コントローラ
- 66 真空槽
- 67 真空排気装置
- 71 フラーレン薄膜
- 72 Bイオン注入領域
- 73 Pイオン注入領域
- 74 金属電極
- 75 金属電極
- 76 基板
- 81 炭素薄膜
- 82 Au薄膜
- 104 C₆₀
- 114 C₆₀イオンまたはC₆₀の塊のイオン
- 115 中性C₆₀または中性C₆₀の塊
- 116 基板

29

- 117 分子ビーム
- 119 Au
- 124 電子
- 129 クラスタイオン
- 130 中性クラスター
- 131 クラスタビーム
- 151 炭素薄膜

【図1】

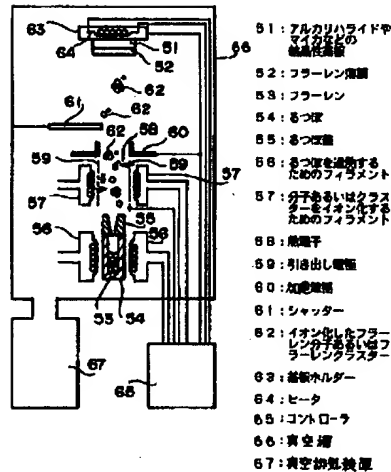


- 34: C_{60}
- 38: イオン化フィラメント
- 39: 電子
- 42: イオン化手段
- 44: C_{60} イオンまたは C_{60} の塊のイオン
- 45: 中性 C_{60} または中性 C_{60} の塊
- 46: 遮蔽
- 47: 分子ビーム

30

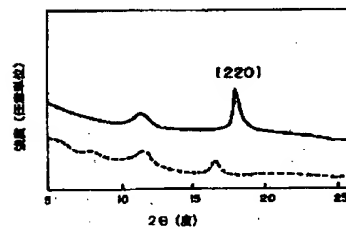
- 152 Pt 薄膜
- 204 C_{70}
- 209 Pt
- 214 Arイオンビーム
- 216 C_{70} または C_{70} の塊からなる分子ビーム
- 217 Pt原子またはPtの塊からなるビーム
- 218 基板

【図2】

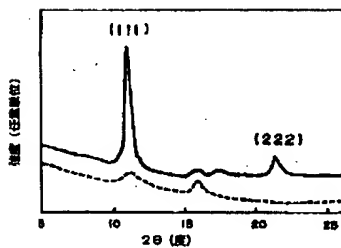


- 51: アルカリハライドやマイナーの金属化合物
- 52: フラレン薄膜
- 53: フラレン
- 54: 束縛
- 55: 束縛
- 56: 束縛を通過するためのフィラメント
- 57: 分子あるいはクラスターをイオン化するためのフィラメント
- 58: 陰極
- 59: 引出し電極
- 60: 加速電極
- 61: シャッター
- 62: イオン化手段
- 63: 遮蔽ホルダー
- 64: ヒータ
- 65: コントローラ
- 66: 真空層
- 67: 真空排気装置

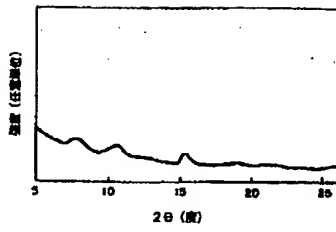
【図4】



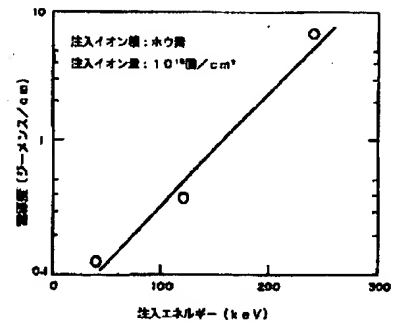
【図3】



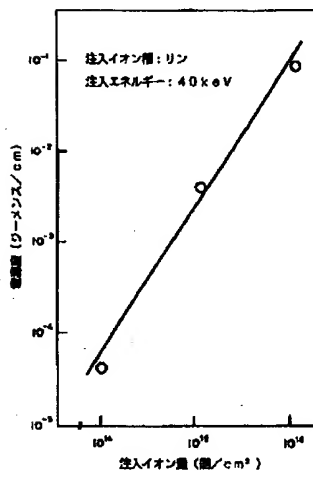
【図5】



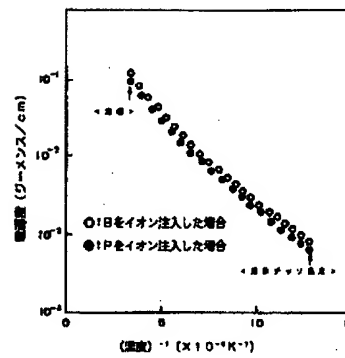
【図6】



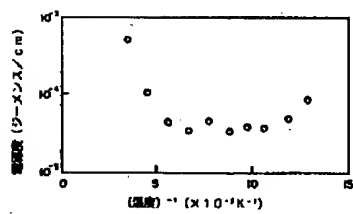
【図7】



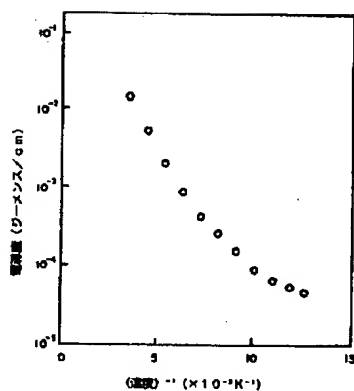
【図8】



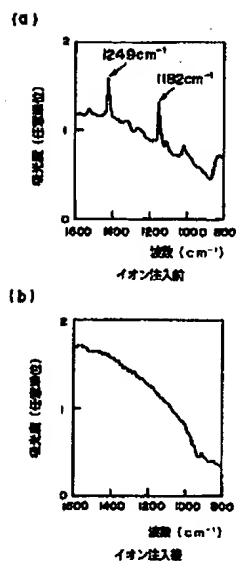
【図10】



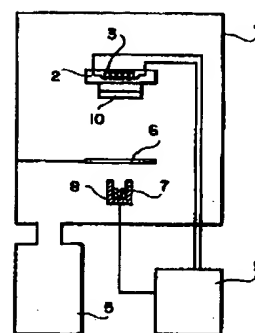
【図9】



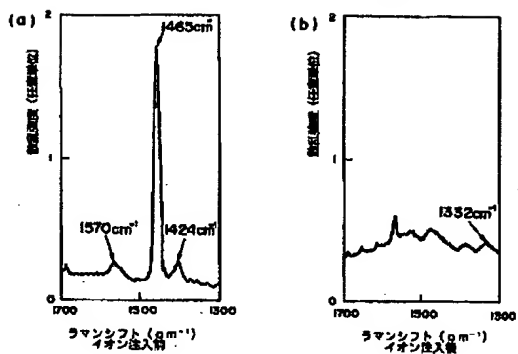
【図11】



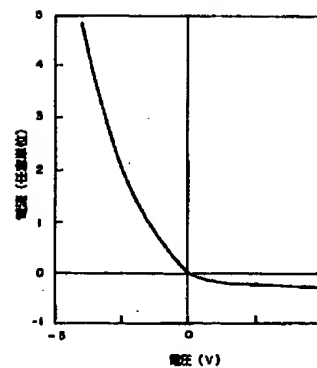
【図19】



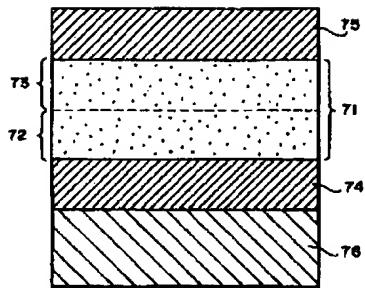
【図12】



【図14】

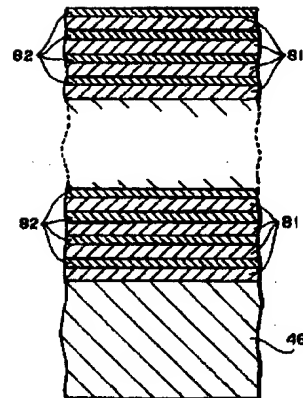


【図13】



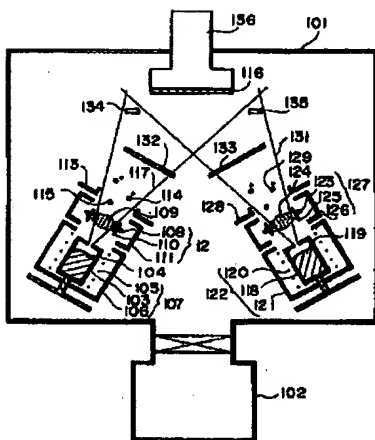
- 71: フラーレン層
 72: Bイオン注入領域
 73: Pイオン注入領域
 74: 金属電極
 75: 金属電極
 76: 基板

【図15】



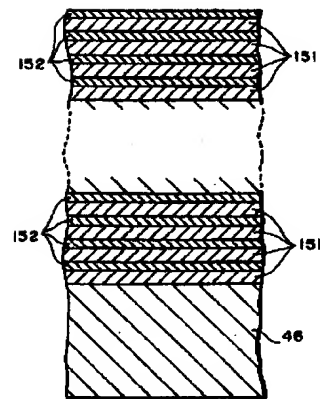
- 81: 炭素薄膜
 82: Au薄膜

【図16】



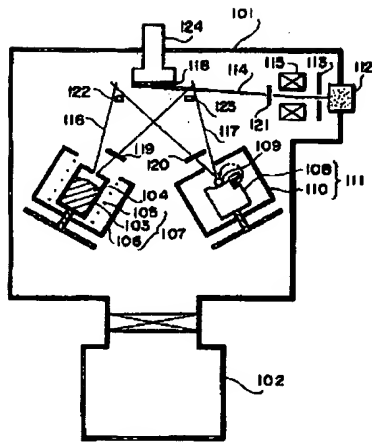
- 104: C₆₀
 114: C₆₀イオンまたは
C₆₀の中性イオン
 115: 中性C₆₀または
中性C₆₀の塊
 116: 基板
 117: 分子ビーム
 118: Au
 119: 電子
 124: クラスタイオン
 125: クラスタイオン
 126: 中性クラスター
 127: クラスタイオン
 128: 中性クラスター
 129: クラスタイオン
 130: 中性クラスター
 131: クラスタイオン
 132: 中性クラスター
 133: クラスタイオン
 134: 中性クラスター
 135: クラスタイオン
 136: 中性クラスター
 137: クラスタイオン
 138: 中性クラスター
 139: クラスタイオン
 140: 中性クラスター
 141: クラスタイオン
 142: 中性クラスター
 143: クラスタイオン
 144: 中性クラスター
 145: クラスタイオン
 146: 中性クラスター
 147: クラスタイオン
 148: 中性クラスター
 149: クラスタイオン
 150: 中性クラスター
 151: クラスタイオン
 152: 中性クラスター
 153: クラスタイオン
 154: 中性クラスター
 155: クラスタイオン
 156: 中性クラスター
 157: クラスタイオン
 158: 中性クラスター
 159: クラスタイオン
 160: 中性クラスター
 161: クラスタイオン
 162: 中性クラスター
 163: クラスタイオン
 164: 中性クラスター
 165: クラスタイオン
 166: 中性クラスター
 167: クラスタイオン
 168: 中性クラスター
 169: クラスタイオン
 170: 中性クラスター
 171: クラスタイオン
 172: 中性クラスター
 173: クラスタイオン
 174: 中性クラスター
 175: クラスタイオン
 176: 中性クラスター
 177: クラスタイオン
 178: 中性クラスター
 179: クラスタイオン
 180: 中性クラスター
 181: クラスタイオン
 182: 中性クラスター
 183: クラスタイオン
 184: 中性クラスター
 185: クラスタイオン
 186: 中性クラスター
 187: クラスタイオン
 188: 中性クラスター
 189: クラスタイオン
 190: 中性クラスター
 191: クラスタイオン
 192: 中性クラスター
 193: クラスタイオン
 194: 中性クラスター
 195: クラスタイオン
 196: 中性クラスター
 197: クラスタイオン
 198: 中性クラスター
 199: クラスタイオン
 200: 中性クラスター

【図17】



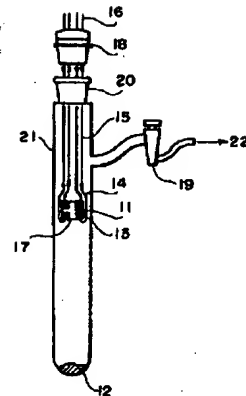
- 151: 炭素薄膜
 152: Pt薄膜

【図18】



- 204: C₆₀ 216: C₆₀またはC₇₀の塊からなる分子ビーム
 209: P₊ 217: P₊原子またはP₊の塊からなるC₆₀-
 214: Arイオンビーム 218: 基盤

【図20】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/08		A 9224-2K		
G 2 1 K 1/06		D 8607-2G		
H 0 1 L 21/203		M 8422-4M		
29/91				
39/12	Z A A	9276-4M		
// H 0 1 L 31/10				

(72)発明者 磯田 悟
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内

(72)発明者 秋山 浩一
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内
 (72)発明者 中原 武彦
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社生産技術研究所内